Aufbau eines Mikrowellen-Mikrowellen-Doppelresonanz-Spektrometers und Untersuchung der Meßparameter zur Optimierung

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wolfhart Dürrschmidt
aus Oelsnitz

1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536516_0067

Aufbau eines Mikrowellen-Mikrowellen-Doppelresonanz-Spektrometers und Untersuchung der Meßparameter zur Optimierung

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wolfhart Dürrschmidt
aus Oelsnitz

1979

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 12. 1979
Dekan: Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Zeil
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Oberhammer

A b s t r a c t

DÜRRSCHMIDT , WOLFHART :

AUFBAU EINES MIKROWELLEN-MIKROWELLEN-DOPPELRESONANZ-SPEKTROMETERS UND UNTERSUCHUNG DER MESSPARAMETER ZUR OPTIMIERUNG

Es wurde ein Mikrowellen-Mikrowellen-Doppelresonanz-Spektrometer aufgebaut,wobei die Pumpstrahlung mit einem Reflexklystron frequenzmoduliert wurde. Als breitbandige Messzelle dient ein 20 m langer,spiralförmig aufgewickelter X-Band-Hohlleiter. Die Pumpfrequenz kann von 8 GHz bis 26,5 GHz,die Signalfrequenz von 15 GHz bis 50 GHz variiert werden.

Die Abhängigkeit der Signalhöhe und -form von den Messparametern Druck,Signalleistung,Pumpleistung und Modulationsfrequenz wurde einzeln und in ihrer gegenseitigen Beeinflussung untersucht mit der Absicht,ein empfindliches Doppelresonanz-Spektrometer bei gleichzeitig gutem Auflösungsvermögen zu erhalten.

Als Testmolekül wurde OCS in verschiedenen natürlich vorkommenden Isotopenkombinationen verwendet.
Die schwächste nachweisbare Linie war der Doppelresonanz-Rotationsübergang J:1-2/2-3 von $^{18}O^{13}C^{32}S$ mit 19 ppm,wobei das Auflösungsvermögen $1{,}4 \cdot 10^{4}$ betrug.
Dieselbe Linie konnte auch gemessen werden,indem das Doppelresonanz-Spektrometer nach dem Verfahren von Multiscanning zur Mittelung über das Rauschen Prozessrechner-gesteuert betrieben wurde.

Herrn Prof.Dr.Werner Zeil danke ich für die Themenstellung, seine Unterstützung und sein ständiges Interesse an der Arbeit.

Den Herren cand.scient.D.Christen, Dipl.Chem.W.Degen, Dr.B.Haas, Dr.H.-G. Kraft, Dipl.Phys.R.Wagner und Dipl. Phys.D.Weber danke ich für ihre ständige Bereitschaft zu fruchtbaren Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Doppelresonanz-Linien 3

2.1. Drei-Niveau-System 4
2.2. Doppelresonanz-Linien 7
2.3. Linienform und -intensität 12

3. Apparativer Aufbau des Spektrometers 15

3.1. Meßzelle 16
3.2. Zweiband-Richtkoppler 18
3.3. Frequenzmodulation 21
3.4. Blockschaltbild 22

4. Doppelresonanz-Messungen ; 25
Untersuchung der Abhängigkeit des Doppelresonanz-Signals von den Meßparametern

4.1. Druck 27
4.2. Signalleistung 29
4.3. Pumpleistung ; 31
Unterscheidung von Typ I und II
4.4. Rauschen,Untergrund und Modulationsfrequenz 33
4.5. Auflösungsvermögen und Meßgenauigkeit 37
4.6. Empfindlichkeit ; 38
Prozeßrechner-gesteuertes Doppelresonanz-Spektrometer

5. Literatur 42

1. Einleitung

Zur Untersuchung von Molekülstrukturen liefert die Rotations- bzw. Mikrowellenspektroskopie wichtige Daten und Erkenntnisse.(1),(2),(3),(4),(5)
Da die Absorptionskoeffizienten der Rotationsübergänge sehr klein sind,ist eine Effektmodulation notwendig,um die Absorptionssignale sichtbar zu machen. Statt der am häufigsten benutzten Starkeffekt-Modulation wird hier die Methode der Doppelresonanz-Modulation verwendet:
Bei einem Drei-Niveau-System wird ein Übergang periodisch gesättigt (Pumpübergang),während der andere beobachtet wird (Signalübergang). Beiden Übergangsenergien zwischen den Rotationsniveaus entsprechen Frequenzen im Mikrowellenbereich,weshalb diese Methode Mikrowellen-Mikrowellen-Doppelresonanz-Spektroskopie genannt wird (in Zukunft mit MW-MW-DR-Spektroskopie abgekürzt).

Ziel dieser Arbeit war es,ein MW-MW-DR-Spektrometer aufzubauen und die Abhängigkeit des Doppelresonanz-Signals von den verschiedenen Meßparametern zu untersuchen,um die Messungen zu optimieren.

Folgende Anforderungen werden an das Spektrometer gestellt:
Es soll vielseitig einsetzbar sein: es soll für das Feinvermessen einzelner schwacher Linien ebenso geeignet sein wie für Routinemessungen,es soll vor allem eine Zuordnungshilfe von Rotationsübergängen und Absorptionslinien darstellen,es soll aber darüberhinaus auch weitere molekülphysikalische Experimente ermöglichen.

Daraus ergeben sich folgende apparative Eigenschaften:
Das Spektrometer soll empfindlich sein,um auch noch schwache Rotationsübergänge (beispielsweise von selten vorkommenden Isotopen oder angeregten Schwingungen) nachweisen zu können. Es soll gleichzeitig ein gutes Auflösungsvermögen besitzen.
Sowohl Pump- als auch Signalfrequenz sollen über einen möglichst großen Frequenzbereich unabhängig variiert

werden können und dabei möglichst präzise bestimmbar sein.
Alle Meßparameter sollen einzeln und überschaubar variierbar sein,um dabei die Veränderung der Linienform beobachten zu können.

2. Doppelresonanz-Linien

Für das Verständnis der Doppelresonanz,für die Anforderungen,die an den apparativen Aufbau des Spektrometers gestellt werden müssen und zur Optimierung der Messungen wird in Kapitel 2 der Teil der Theorie behandelt,der die Doppelresonanz-Linien beschreibt.

Eine weitergehende Darlegung der gesamten Theorie der Doppelresonanz ist in folgender Literatur zu finden:
Einen Überblick über die theoretische Behandlung der DR gibt beispielsweise Shimoda (8). .
In der halbklassischen Betrachtungsweise werden die Mikrowellen als klassische,ungequantelte elektromagnetische Felder behandelt,so bei Javan (6),Flynn (7),Shimoda und Shimizu (36).
Eine der DR als Spezialfall von Mehrphotonen-Übergängen mit gekoppelten Energieniveaus,d.h. gemischten Zuständen,besonders angepaßte Theorie ist die des Dichtematrixformalismus;sie wurde beschrieben beispielsweise von Mc Gurk,Schmalz,Flygare (10) oder Bekrov,Chebotaev (21).
Eine rein quantenmechanische Theorie,bei der auch die elektromagnetischen Felder,d.h. die Mikrowellen,quantisiert werden,lieferten Di Giaccomo (9) und Walls (11).

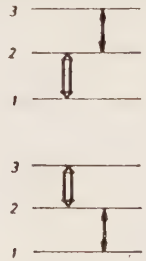
Einschwingvorgänge und transiente Signale werden bei (10) ausführlich behandelt,sie brauchen im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt zu werden.

2.1. Drei-Niveau-System

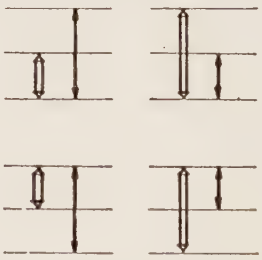
Gegenstand der Betrachtung ist ein Drei-Niveau-System, das durch den gleichzeitigen Einfluß von zwei elektromagnetischen Wellen verbunden wird.
Wegen der Größe der Energiedifferenz der zu untersuchenden Rotationsniveaus sind dies Mikrowellen.

Die eine Welle - die sog. Pumpstrahlung oder kurz Pumpe- ist sehr leistungsstark und hat die Aufgabe, einen Rotationsübergang periodisch zu sättigen (pumpen). Die andere - die sog. Signalstrahlung - ist leistungsschwach; ihre Leistung wird nach dem Durchgang durch die Meßzelle in Abhängigkeit der durchgestimmten Frequenz beobachtet (Aufbau des Spektrometers siehe Kap. 3.4.).

Bei einem Drei-Niveau-System gibt es 6 Möglichkeiten der Kombination von Pump- und Signalübergang (Abb.1). Seien n_1, n_2, n_3 die Besetzungszahlen pro cm^3 der ungestörten Niveaus der Moleküle (Boltzmannverteilung), und gilt : $n_1 > n_2 > n_3$, so kann man bei den 6 Möglichkeiten zwei verschiedene Typen unterscheiden:



Typ I: Liegt das gemeinsame Niveau in der Mitte, so steigt beim Einschalten der Pumpe die Absorption der Signalstrahlung.



Typ II: Liegt das gemeinsame Niveau außen, so ändert sich beim Einschalten der Pumpe die Besetzungszahl dieses gemeinsamen Niveaus so, daß die Absorption der Signalstrahlung sinkt.

Abb. 1: Drei-Niveau-System

⇕ = Pumpstrahlung ↕ = Signalstrahlung

Doppelresonanz-Typ I und II besitzen eine unterschiedliche Linienform,weshalb man sie insbesondere beim Reduzieren der Pumpleistung unterscheiden kann (siehe Kap. 4.3.).Die Unterscheidung dieser beiden Typen hat sich als eine der wertvollsten Hilfen bei der angestrebten Linienzuordnung eines dichten Mikrowellen-Spektrums erwiesen (12),(13),(14),(15).

Aus mikrowellentechnischen Gründen wurde das Hohlleitersystem des Spektrometers so gewählt,daß die Pumpfrequenz kleiner als die Signalfrequenz sein muß: $\nu_p < \nu_s$ (Kap.3.2.). Die Testmessungen wurden an dem linearen Molekül OCS durchgeführt;die Auswahlregeln für Absorption bei Dipolwechselwirkung lauten: $\Delta J=+1$, $\Delta M=0$.
Aus diesen Gründen wird in Zukunft exemplarisch folgendes Drei-Niveausystem eines linearen Moleküls zugrunde gelegt:

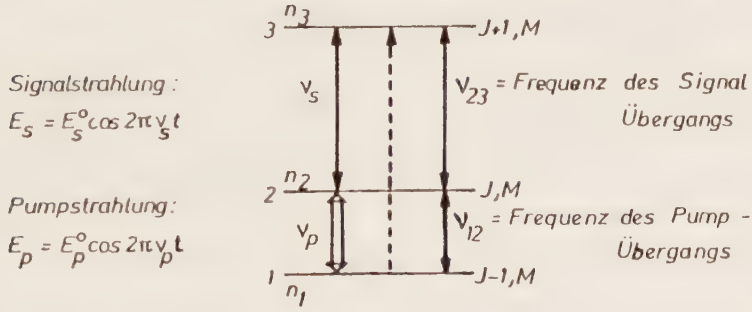


Abb. 2: Drei-Niveau-System eines linearen Moleküls

Sowohl Pump- als auch Signalstrahlung können jeweils separat einen Übergang induzieren;man spricht von einem Ein-Quanten-Übergang (EQ).
Es kann aber auch ein sog. Doppel-Quanten-Übergang (DQ) induziert werden (gestrichelte Linie in Abb.2);dann nämlich,wenn gleichzeitig ein Photon aus E_p und ein Photon aus E_s absorbiert werden. Dabei geht das Molekül vom Zustand J-1,M nach J+1,M über.
Dieses Bild gibt eine anschauliche Beschreibung,ist al-

lerdings mit Vorbehalt zu benutzen,denn auch der EQ-Übergang von J,M nach J+1,M ist wegen der Kopplung der Niveaus aufgrund der starken Pumpstrahlung nicht identisch mit demselben Übergang ohne Pumpstrahlung. (siehe Kap.2.2.).

Der Absorptionskoeffizient α der Rotationsübergänge ist so gering,daß zur Registrierung des Signals an der Detektordiode eine Effektmodulation mit phasenempfindlicher Verstärkung (PSD) verwendet werden muß.
Die hier angewandte periodische Änderung der Besetzungszahl des gemeinsamen Niveaus wird durch die Modulation der Pumpstrahlung erreicht. Es ist sowohl Amplituden- als auch Frequenzmodulation möglich (12). Im experimentellen Aufbau dieser Arbeit wurde Frequenzmodulation verwendet.

Bei einer Modulationsfrequenz von beispielsweise 100 kHz nimmt das für die Dipol-Wechselwirkung relevante elektrische Feld der Pumpstrahlung folgende Form an:

$$\left.\begin{aligned} E_p &= E_p^o \cos 2\pi \nu_p t \qquad \text{für } 0 \leq t < 5 \ \mu s \\ E_p &= E_p^o \cos 2\pi(\nu_p - \delta)t \qquad \text{für } 5 \leq t < 10 \ \mu s \end{aligned}\right\} \quad \ldots.(1)$$

wobei ν_p eine feste Frequenz in der Nähe der Resonanz ν_{12} und δ konstant und in der Größenordnung 10 bis 30 MHz ist.

Es sollen folgende Bedingungen erfüllt sein:

$$\left|\frac{\mu_{12} E_p^o}{2\hbar}\right|^2 \cdot \tau^2 \gg 1 \qquad \ldots.(2)$$

$$\left|\frac{\mu_{23} E_s^o}{2\hbar}\right|^2 \cdot \tau^2 \ll 1 \qquad \ldots.(3)$$

wobei: μ_{12} = Dipolmatrixelement des Pumpüberganges
μ_{23} = Dipolmatrixelement des Signalüberganges
E_p^o = Amplitude der el.Feldstärke der Pumpstr.
E_s^o = Amplitude der el.Feldstärke der Signalstr.
τ = mittlere Lebensdauer
= mittlere Zeit zwischen zwei Stößen

Gleichung (2) besagt, daß die Leistung der Pumpstrahlung so groß ist, daß die induzierte Übergangsrate $|Y| = \left|\frac{\mu_{12} E_p^o}{2\hbar}\right|$ zwischen den Niveaus 1 und 2 beträchtlich höher ist als die Rate $1/\tau$ der Stöße; d.h. daß der Pumpübergang gesättigt wird (2),(16).
Gleichung (3) besagt, daß die induzierte Übergangsrate $|X| = \left|\frac{\mu_{23} E_s^o}{2\hbar}\right|$ zwischen den Niveaus 2 und 3 wesentlich kleiner sein soll als die Rate $1/\tau$ der Stöße; d.h. daß die Leistung der Signalstrahlung klein sein soll, um beim Induzieren des Signalübergangs nicht in den Bereich der Sättigung zu kommen.

2.2. Doppelresonanz-Linien

Unter diesen Voraussetzungen erhält man zunächst folgende Ergebnisse (7):
Die absorbierte Leistung $P(\nu_s)$ bei der Signalfrequenz ν_s setzt sich zusammen aus den Anteilen der Ein-Quanten- und Doppelquanten-Übergänge:

$$P(\nu_s) = P(\nu_s)_{EQ} + P(\nu_s)_{DQ} .$$

Dabei muß man aber beachten, daß $P(\nu_s)$, $P(\nu_s)_{EQ}$ und $P(\nu_s)_{DQ}$ wegen der Kopplung der Niveaus aufgrund der starken Pumpstrahlung jeweils einzeln von $E_s^o, E_p^o, \tau, \nu_{12}, \nu_{23}$ abhängen.

Bei exakt resonanter Pumpe (Abb.3a) und bei um den konstanten Wert δ (z.B. 20 MHz) verstimmter Pumpe (Abb.3b) ergeben sich folgende Anteile:

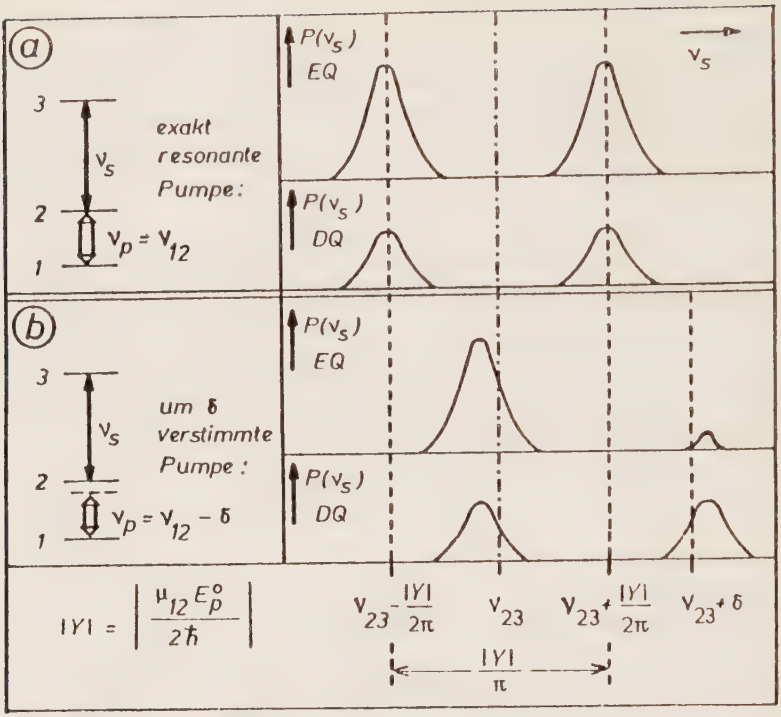


Abb. 3: Absorbierte Leistung $P(\nu_s)$, die sich aus Ein-Quanten (EQ)- und Doppel-Quanten (DQ)- Anteilen zusammensetzt.

Der DQ-Anteil besteht immer aus zwei gleich hohen Peaks, deren Frequenzabstand bei exakt resonanter Pumpe $|\gamma| / \pi$ beträgt und die in diesem Fall symmetrisch zu ν_{23} liegen.

Der EQ-Anteil besteht ebenfalls immer aus zwei Peaks. Allerdings sind diese nur bei exakt resonanter Pumpe gleich intensiv. Bei verstimmter Pumpe werden sie zusätzlich zur Frequenzverschiebung verschieden gewichtet.

Bei Verstimmung der Pumpe um δ liegt also ein EQ- und DQ-Peak in unmittelbarer Nähe der Resonanzfrequenz ν_{23} und ein EQ- und DQ-Peak im Abstand δ von ν_{23} ,der damit bei zunehmender Verstimmung der Pumpe wegwandert (sog."Creeper") und schneller kleiner wird als der erste Peak.

Die Aufspaltung beider Anteile kommt durch die Kopplung der drei Niveaus aufgrund der starken Pumpstrahlung zustande. (sog. Kohärenzaufspaltung (8)).

Bisher wurden die Linien bei einer konstanten Pumpfrequenz beschrieben.
Nun wird die Pumpstrahlung frequenzmoduliert (Gl.(1)) mit einer konstanten Modulationstiefe δ und einer Modulationsfrequenz von beispielsweise 100 kHz. (Im Experiment läßt sich wegen der Arbeitsweise der verwendeten Reflexklystrons eine solche ideale Frequenzmodulation nicht erreichen,siehe Kap.3.3.).

Durch die phasenempfindliche Verstärkung - wobei der Lock-in-Verstärker auf die Modulationsfrequenz synchronisiert wird - erhält man als Doppelresonanz-Linien die Differenz der beiden einzelnen absorbierten Leistungen.

In Abbildung 4 sind die DR-Linien bei idealer Rechteck-Frequenzmodulation dargestellt: Abb. 4d zeigt das symmetrische Signal bei resonanter Pumpe,Abb. 4e zeigt das unsymmetrische Signal bei verstimmter Pumpe.

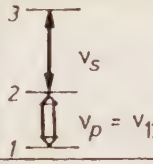
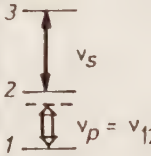
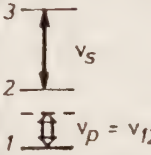
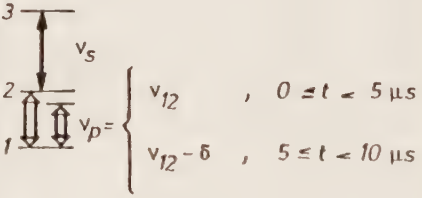
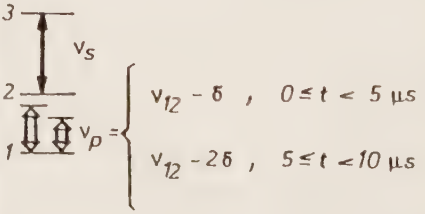
a Pumpe fest, exakt resonant	
b Pumpe fest, um δ vestimmt	
c Pumpe fest, um 2δ verstimmt	
d Pumpe frequenzmoduliert mit Mod.-Frequenz 100 kHz und konst. Modulationstiefe δ , bei resonanter Pumpe	
e Pumpe frequenzmoduliert mit Mod.-Frequenz 100 kHz und konst. Modulationstiefe δ , bei um δ verstimmter Pumpe	

Abb. 4: Doppelresonanz-Linien

$$P(\nu_s) = P(\nu_s)_{EQ} + P(\nu_s)_{DQ}$$

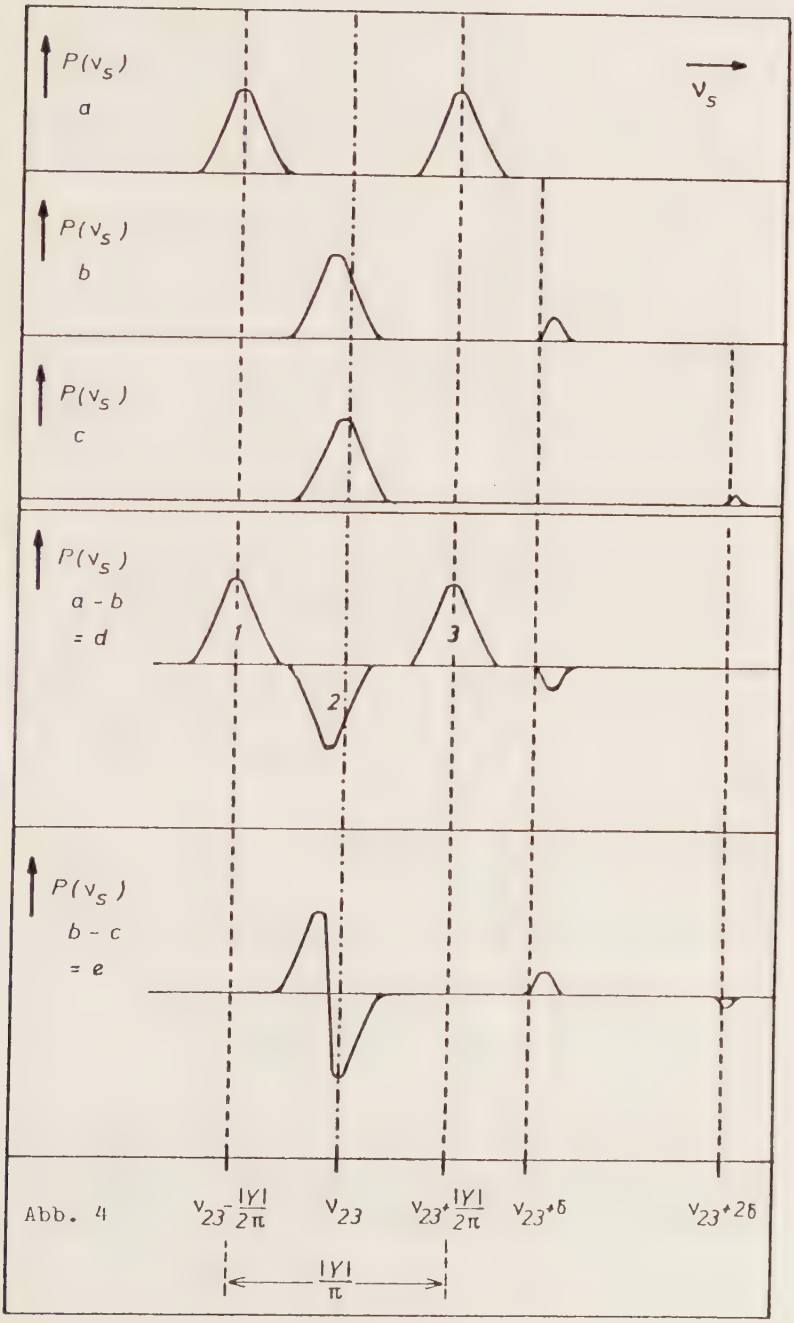

P(ν_S)
a
ν_S
P(ν_S)
b
P(ν_S)
c
P(ν_S)
a - b
= d
1
2
3
P(ν_S)
b - c
= e
ν_23 - |γ|/2π
ν_23
ν_23 + |γ|/2π
ν_23 + δ
ν_23 + 2δ
|γ|/π

Abb. 4

2.3. Linienform und -intensität

Bei der Untersuchung der Linienform und der Abhängigkeit der Signalhöhe von den verschiedenen Parametern wird wegen der Symmetrie und der größten Intensität in Zukunft nur die DR-Linie bei exakt resonanter Pumpe betrachtet (Abb. 4d).

Der kleine Peak bei $\nu_{23}+\delta$ und das geringfügige Abweichen von der Symmetrie zu ν_{23} kann (7) für die folgenden Untersuchungen vernachlässigt werden. Bei den in Kap.4 angegebenen Messungen wurde ausschließlich dieses symmetrische Signal zugrunde gelegt.

Nach (6),(7),(13),(14) erhält man dann bei DR-Modulation und exakt resonanter Pumpe folgendes Signal $S(\nu_S)$:

$$S(\nu_S) \sim h\nu_{23}\cdot\left|\frac{\mu_{23}E_S^o}{2\hbar}\right|^2\cdot L\cdot\left\{\frac{(n_2-n_3+\delta n_2)\tau}{1+\left[2\pi(\nu_S-\nu_{23})+\left|\frac{\mu_{12}E_p^o}{2\hbar}\right|\right]^2\cdot\tau^2}\right.$$

$$\left.-\frac{2(n_2-n_3)\tau}{1+4\pi^2(\nu_S-\nu_{23})^2\tau^2}+\frac{(n_2-n_3+\delta n_2)\tau}{1+\left[2\pi(\nu_S-\nu_{23})-\left|\frac{\mu_{12}E_p^o}{2\hbar}\right|\right]^2\tau^2}\right\} \quad \ldots.(4)$$

wobei: τ = mittlere Lebensdauer

L = Zellenlänge

δn_2 = Änderung der Besetzungszahl des gemeinsamen Niveaus 2 (siehe Abb.2) durch teilweise Sättigung

$$= \frac{1}{2}(n_1-n_2)\left[1-\frac{1}{1+\left|\frac{\mu_{12}E_p^o}{\hbar}\right|^2\tau^2}\right] \quad \ldots.(5)$$

Das Signal besteht aus drei Einzelpeaks (siehe Abb.4d); die Lage ihrer Maxima bestimmt sich aus den drei Termen in der geschweiften Klammer von Gleichung (4):

1.Maximum bei $\nu_s = \nu_{23} - \frac{1}{2\pi}\left|\frac{\mu_{12}E_p^o}{2\hbar}\right|$ ....(6a)

2.Maximum bei $\nu_s = \nu_{23}$ (Minimum) ....(6b)

3.Maximum bei $\nu_s = \nu_{23} + \frac{1}{2\pi}\left|\frac{\mu_{12}E_p^o}{2\hbar}\right|$ ....(6c)

Der Frequenzabstand der beiden äußeren Peaks 1 und 3 ist:

$$\frac{|\gamma|}{\pi} = \frac{1}{\pi}\left|\frac{\mu_{12}E_p^o}{2\hbar}\right| ,$$

also proportional zum Dipolmatrixelement μ_{12} des Pumpübergangs und zur Amplitude des elektrischen Anteils der Pumpwelle E_p^o,dh. zur Wurzel aus der Pumpleistung.

Die Halbwertsbreite jeder der drei Peaks beträgt:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi\tau} \quad ....(7)$$

Für ein vollständig ausmoduliertes DR-Signal ist es notwendig,daß die drei Peaks sich nicht überlappen. Als Bedingung für das Nichtüberlappen muß also der Frequenzabstand der beiden äußeren Peaks ein vielfaches der Halbwertsbreite betragen:

$$\frac{|\gamma|}{\pi} = \left|\frac{\mu_{12}E_p^o}{h}\right| \gg \frac{1}{\pi\tau} \quad ....(8)$$

Um die Empfindlichkeit des Doppelresonanz-Spektrometers zu optimieren,ist es notwendig,die Signalmaxima S_{max} der drei Peaks in Abhängigkeit der verschiedenen Parameter zu untersuchen.

Setzt man Gleichung (6a),(6b),(6c) in Gleichung (4) ein, so erhält man für die Signalhöhe S_{max} der drei Peaks die folgenden Gleichungen (9a),(9b),(9c).
Die Höhe von Peak 1 und 3 ist identisch - exakt resonante Pumpe hier immer vorausgesetzt.
Eine weitere Untersuchung der Abhängigkeit von S_{max} von den einzelnen Parameternerfolgt anhand der vorgenommenen Meßreihen in Kap.4.

1. Peak bei $\nu_s = \nu_{23} - \frac{|\gamma|}{2\pi}$:

$$S_{max1} \sim L \left| \frac{\mu_{23} E_s^\circ}{2\hbar} \right|^2 \left\{ (n_2 - n_3 + \delta n_2)\tau - \frac{2(n_2 - n_3)\tau}{1 + \left| \frac{\mu_{12} E_p^\circ}{2\hbar} \right|^2 \tau^2} + \frac{(n_2 - n_3 + \delta n_2)\tau}{1 + 4\left| \frac{\mu_{12} E_p^\circ}{2\hbar} \right|^2 \tau^2} \right\} \quad \ldots\ldots(9a)$$

2. Peak bei $\nu_s = \nu_{23}$:

$$S_{max2} \sim L \left| \frac{\mu_{23} E_s^\circ}{2\hbar} \right|^2 \left\{ -2(n_2 - n_3)\tau + \frac{2(n_2 - n_3 + \delta n_2)\tau}{1 + \left| \frac{\mu_{12} E_p^\circ}{2\hbar} \right|^2 \tau^2} \right\} \quad \ldots\ldots(9b)$$

3. Peak bei $\nu_s = \nu_{23} + \frac{|\gamma|}{2\pi}$:

$$S_{max3} \sim L \left| \frac{\mu_{23} E_s^\circ}{2\hbar} \right|^2 \left\{ \frac{(n_2 - n_3 + \delta n_2)\tau}{1 + 4\left| \frac{\mu_{12} E_p^\circ}{2\hbar} \right|^2 \tau^2} - \frac{2(n_2 - n_3)\tau}{1 + \left| \frac{\mu_{12} E_p^\circ}{2\hbar} \right|^2 \tau^2} + (n_2 - n_3 + \delta n_2)\tau \right\} \quad \ldots\ldots(9c)$$

3. Apparativer Aufbau des Spektrometers

Beim Aufbau des Doppelresonanz-Spektrometers wurden die Anforderungen beachtet,die in Kap.1 genannt wurden. Neben dem Vakuumsystem für die zu untersuchenden gasförmigen Moleküle bedeutet dies vor allem,daß die Anforderungen von der mikrowellentechnischen Seite her erfüllt sein müssen.

Sowohl Pump- als auch Signalfrequenz können unabhängig über einen großen Bereich variiert werden. Dies wurde ermöglicht durch einen breitbandig angelegten Hohlleiteraufbau,bei dem sich Pump- und Signalstrahlung nicht beeinflussen,wobei die impedanzmäßige Anpassung über den gesamten Frequenzbereich gut ist (siehe Kap.3.1. und 3.2.).

Der Hohlleiteraufbau ist so konzipiert,daß die Pumpfrequenz kleiner als die Signalfrequenz sein muß : $\nu_p < \nu_s$. Dadurch kann die Wirkung des Rechteckhohlleiters als Hochpaß (cut-off-Filter) ausgenutzt werden (2),um auf einfachste Weise die an der Detektordiode störende leistungsstarke Pumpstrahlung fernzuhalten;denn der Detektor soll nur die leistungsschwache Signalstrahlung registrieren.
Um eine höherfrequente Pumpe ($\nu_p > \nu_s$ oder $\nu_p \approx \nu_s$) mikrowellentechnisch zuzulassen,sind andere Hohlleiteraufbauten nötig (siehe z.B. (19),(20)).

Die Bedienung des Spektrometers ist - trotz des gegenüber einem Einfachresonanz-Spektrometer größeren mikrowellentechnischen Aufwandes - übersichtlich und so weit wie möglich einfach,um auch Routinemessungen durchführen zu können.

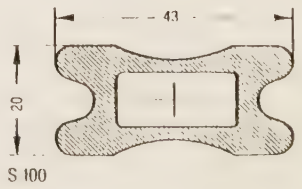
Das Spektrometer ist so konzipiert,daß es zur Messung von sehr schwachen Übergängen mit nur geringem Umbau auch Prozeßrechner-gesteuert betrieben werden kann.

3.1. Meßzelle

Um den Anforderungen an die Breitbandigkeit gerecht zu werden,wurde als Meßzelle ein X-Band-Hohlleiter verwendet (nach I.E.C.-Norm: R 100 ; Daten siehe Tabelle 1, Kap.3.4.).
Da ein Starkseptum für das DR-Spektrometer nicht benötigt wird,kann zur Steigerung der Empfindlichkeit (Gl.(4),(9)) die Zellenlänge groß gewählt werden,ohne daß sich die Dämpfungsverluste der Mikrowellen zu stark bemerkbar machen. Einschließlich der Anschlußstücke für die Dosierung des zu messenden Gases und für die Druckmeßröhre beträgt die Zellenlänge 20 m.
Die lineare Abhängigkeit der Signalhöhe S_{max} von der Zellenlänge L (Gl.(9a),(9b),(9c)) ist allerdings bei L=20 m durch die Dämpfungsverluste im Hohlleiter nicht mehr gegeben.

Um die räumliche Ausdehnung der Meßzelle klein zu halten, wurde ein spiralförmig aufgewickelter Hohlleiter mit einem Durchmesser von ca. 2 m gewählt.
Verwendet wurde ein aus einem 19,5 m langen Stück gefertigter Siralhohlleiter S 100 der Firma Siemens (17),(18). Er ist aus Aluminium hergestellt und läßt sich deshalb leicht biegen und verdrillen. Seine Außendimensionen sind so geformt,daß bei einer Verbiegung des Hohlleiters der Innenquerschnitt weitgehend konstant bleibt.
In die äußere Schmalseite wurden Kühlrohre eingepaßt, damit die Zellentemperatur mit einem Kryostaten zwischen 2oo K und 310 K konstant gehalten werden kann.

Abb. 5: Querschnitt des Siral-Hohlleiters S 100, der als Meßzelle verwendet wurde (Maße in mm)



Die Dämpfung des 19,5 m langen Siralhohlleiters beträgt (18) bei einer Frequenz von 12 GHz ca. 6 dB, der Reflexionsfaktor ist r=0,02, d.h. das Stehwellenverhältnis ist VSWR=1,04.

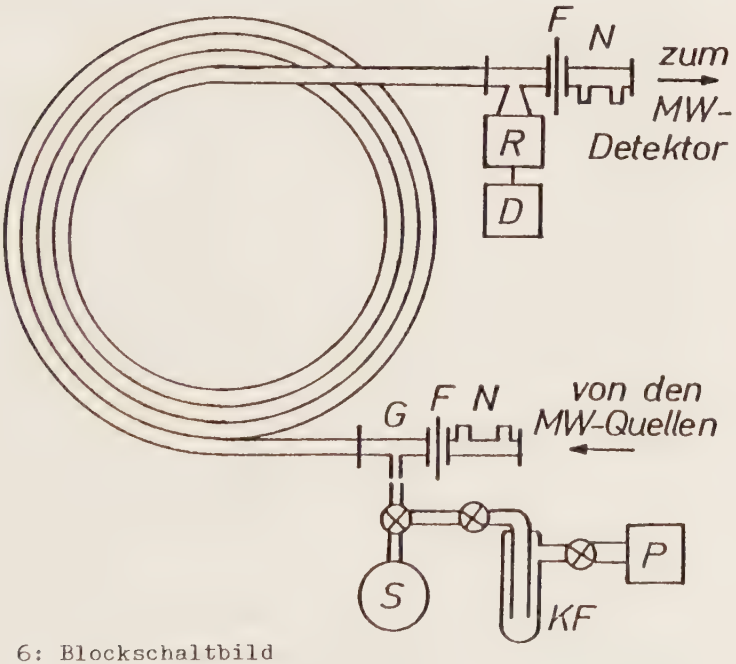


Abb. 6: Blockschaltbild
Meßzelle mit Vakuumsystem

D = Druckmeßgerät
F = Kunststoffenster, vakuumdicht
G = Anschlußstück zum Dosieren des zu messenden Gases
KF = Kühlfalle
N = Anschlußstück zur Spülung mit Stickstoff zur Vermeidung der Vereisung bei Kühlung der Zelle
P = Rotations- + Diffusionspumpe zum Evakuieren
R = Druckmeßröhre
S = zu messende Substanz

3.2. Zwei-Band-Richtkoppler

Die Unabhängigkeit von Pump- und Signalzweig wurde erreicht durch die Verwendung von cut-off-Filtern und von Ferrit-Isolatoren,die gleichzeitig als Einwegleitung und Bandpaßfilter dienten,und durch den Einsatz von speziellen Zweiband-Richtkopplern.
Die Hauptaufgabe dieser Richtkoppler besteht darin,daß sie die Signalstrahlung über das ganze Frequenzband gleichmäßig in den Hauptarm einkoppeln,ohne daß dadurch die Pump- oder Signalquellen gestört werden.

Diese Zweiband-Richtkoppler wurden in Anlehnung an Ekkers, Bauder,Günthard (22) konzipiert und in der institutseigenen Feinmechanikwerkstatt angefertigt. Sie besitzen im Unterschied zu den in (22) angegebenen Richtkopplern auswechselbare Koppelplatten,um je nach Bedarf Koppelfaktor, Richtwirkung und Anpassung verändern zu können. Die Koppellöcher sind in Zweierreihen nach einer Binominalverteilung angeordnet,um eine möglichst gleichmäßige,hohe Einkopplung der Signalstrahlung über das ganze Frequenzband zu erzielen.

Um die angestrebte Breitbandigkeit des Spektrometers zu erhalten,wurden mehrere Zwei-Band-Richtkoppler im X/K-, KU/V- und K/Q-Band angefertigt.(Frequenzbänder siehe Tabelle 1,Kap.3.4.)
So kann nach dem hier beschriebenen Verfahren die Pumpfrequenz von 8 GHz bis 26,5 GHz und die Signalfrequenz von 15 GHz bis 50 GHz variiert werden. Die im Blockschaltbild (Abb.11) angegebenen Komponenten können leicht durch die eventuell gewünschten anderen ersetzt werden. Benutzt man für die Signalstrahlung das Verfahren der zweistufigen Synchronisation (23),(24),so kann die Signalfrequenz bis 150 GHz und die Pumpfrequenz bis 50 GHz erhöht werden. Dabei muß immer berücksichtigt werden, daß die Pumpfrequenz genügend kleiner als die Signalfrequenz ist,um durch einen cut-off-Filter von der Detektordiode ferngehalten zu werden.

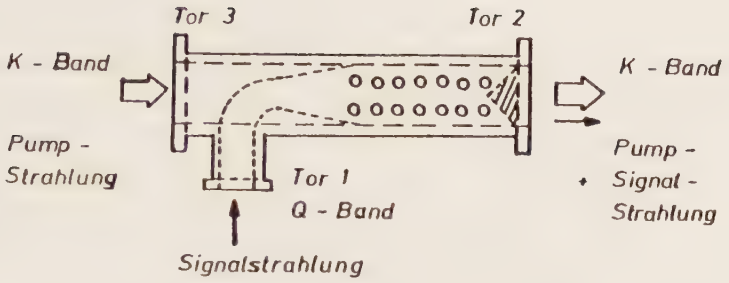


Abb. 7: Zwei-Band-Richtkoppler,
K/Q-Band , Draufsicht

Zur Charakterisierung der Richtkoppler dienen folgende Größen:

Stehwellenverhältnis :VSWR= $\frac{1 + r}{1 - r}$

Richtwirkung der Signalstrahlung : R = 10 log $\frac{P_3}{P_1}$

Koppelfaktor der Signalstrahlung : K = 10 log $\frac{P_2}{P_1}$

wobei P_1, P_2, P_3 die Mikrowellenstrahlung am Tor 1,2,3 ist (die Signalstrahlung wird immer am Tor 1 eingespeist) und r der Reflexionsfaktor ist.

Die Koppellöcher der Koppelplatte sind so angeordnet,daß der Zwei-Band-Richtkoppler im K/Q-Band beispielsweise bei 36 GHz folgende Werte besitzt:

K = -20 dB , R = -29 dB .

D.h.: $\frac{1}{100}$ der in Tor 1 eingestrahlten Signalleistung verläßt das Tor 2,während nur etwa $\frac{1}{800}$ der eingestrahlten Leistung am Tor 3 gemessen wird. Damit läuft nur etwa $\frac{1}{9}$ der ins K-Band eingekoppelten Signalleistung in die ungewünschte Richtung zur Pumpquelle hin,während der Hauptanteil sich in die gewünschte Richtung zur Meßzelle hin ausbreitet (siehe Blockschaltbild Abb.11).

Sowohl der Hauptarm im K-Band als auch der Nebenarm im Q-Band dieses Richtkopplers haben eine gute Anpassung, welche in Abb.8 durch das Stehwellenverhältnis angegeben wird:

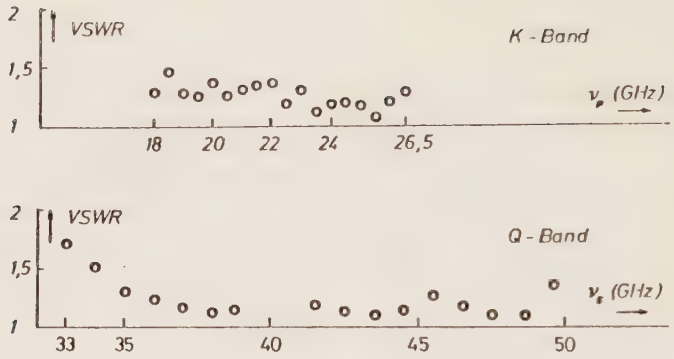


Abb. 8: Stehwellenverhältnis VSWR des K/Q-Band-Richtkopplers

Ähnliche Werte liefern auch die anderen Richtkoppler. Die Pumpstrahlung kann sich wegen der cut-off-Wirkung des Signalzweigs nicht in die Richtung zur Signalquelle hin ausbreiten.

Der Koppelfaktor K der Signalstrahlung ist für den X/K-Band-Richtkoppler in der folgenden Abbildung 9 angegeben:

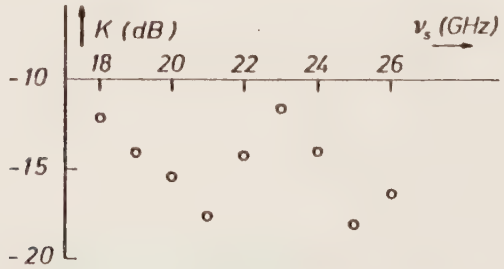


Abb. 9: Koppelfaktor K der Signalstrahlung beim X/K-Band-Richtkoppler

Wegen der Anordnung der Koppellöcher (Binominalverteilung) besitzt der Koppelfaktor bei allen Zwei-Band-Richtkopplern relativ gleichmäßige Werte über das ganze Frequenzband, sie haben nirgends unerwünschte Singularitäten aufzuweisen.

3.3. Frequenzmodulation

Wegen des kleinen Absorptionskoeffizienten wird bei der Doppelresonanz als notwendige Effektmodulation periodische Sättigung des Pumpübergangs mit phasenempfindlicher Verstärkung über einen lock-in-Verstärker (PSD) benutzt. Damit kann das Absorptionssignal aus dem Dioden- und Verstärkerrauschen heraus sichtbar gemacht werden (25).

Als Pumpquellen dienen hier Reflexklystrons der Firma OKI, die sich sehr gut bei der Frequenzmodulation bewährt haben. Bei dem Hohlleiteraufbau, wie er im Blockschaltbild Abb.11 gezeigt ist, konnten die Klystrons OKI 20V10, 22V10, 24V10, 24V10A und 24V11 zur Messung verwendet werden.

Es wurde hier nur mit Frequenzmodulation gearbeitet; Amplitudenmodulation ist ebenso geeignet für die Doppelresonanz, erfordert aber einen größeren apparativen Aufwand (12), (26).
Bei der hier angewandten Methode wird die Pumpquelle- wie die Signalquelle- mit Hilfe eines Phasendiskriminators auf ein Quarznormal bzw. eine Frequenzdekade synchronisiert. Zusätzlich aber wird das Pumpklystron mit einer Rechteckspannung über den Reflektor frequenzmoduliert. Die Modulationsfrequenz ist variierbar von 5 kHz bis 150 kHz, die Modulationstiefe von 0 bis 80 MHz. Variiert man nun die Pumpfrequenz, bis ein symmetrisches DR-Signal erscheint, so läßt sich die Pumpfrequenz am Klystron reproduzierbar einstellen (27).

Die Arbeitsweise des Reflexklystrons bedingt, daß die Frequenzmodulation nicht so exakt erfolgen kann, wie sie in Kap.2 theoretisch beschrieben wurde. Insbesondere ist sie aufgrund der gekrümmten Klystronmoden gekoppelt mit einer leichten Amplitudenmodulation. Dies führt leicht zu einem unerwünschten Untergrund im Detektorsignal (siehe Kap.4.4.).
Ferritisolatoren wurden als Richtungsleitung und Bandpaßfilter eingesetzt, um die entstehenden Oberwellen von der Signalquelle und dem Detektor abzuhalten.

3.4. Blockschaltbild des Spektrometers

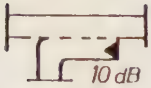
Es gibt verschiedene Möglichkeiten, ein MW-MW-DR-Spektrometer apparativ zu realisieren; z.B. (13), (14), (25), (28).
Das hier aufgebaute Spektrometer orientiert sich an den im Institut bereits vorhandenen Geräten, die bei den Starkspektrometern verwendet werden. Zusätzlich angeschafft wurde der Siralhohlleiter als Meßzelle, Rotations- und Diffusionspumpe mit Druckmeßgerät und Vakuum-Glassystem und mehrere Reflexklystrons.

Alle anderen benötigten Teile wurden in der Institutswerkstatt angefertigt: Zellenanschlüsse zum Dosieren des zu messenden Gases und zum Druckmessen, Zellenflansche, Zweiband-Richtkoppler, Rechteckgenerator, cut-off-Filter, Krümmer, Twists, Übergangsstücke zwischen den verschiedenen Frequenzbändern.

Das Spektrometer kann mit nur geringem Aufwand so umgebaut werden, daß es ähnlich wie bei der Starkspektroskopie (32), (35) auch Prozeßrechnergesteuert betrieben werden kann. Ein Blockschaltbild des Prozeßrechner-gesteuerten DR-Spektrometers befindet sich bei Kraft (15).

Im Blockschaltbild Abb. 11 sind die speziellen Hohlleiter- und Mikrowellen-Bauteile angegeben, mit denen die in Kapitel 4 beschriebenen Messungen und Untersuchungen durchgeführt wurden. Durch einfachen Umbau können alle in Kap. 3.2 angegebenen Frequenzbereiche überdeckt werden, wodurch das Spektrometer seine große Breitbandigkeit erhält.

Ferritisolator, der gleichzeitig als Bandpaßfilter und Richtungsleitung wirkt



Richtkoppler mit Angabe des Koppelfaktors

Resonator zur Frequenzüberwachung

Hochfrequenzdiode in Hohlleiterfassung, zur Frequenzmischung und als Detektor

angepaßter Abschluß (Wellensumpf)

cut-off-Filter (Hochpaß)

Hohlleiterübergang zwischen verschiedenen Frequenzbändern

variables geeichtes Dämpfglied

Abb. 10: Symbole der im Blockschaltbild Abb. 11 verwendeten Hohlleiterkomponenten

Band-Bezeichnung	Frequenz für TE_{10}-Welle in GHz	Hohlleiter-Innenmaße in mm	cut-off-Frequenz, TE_{10}-Mode in GHz
X	8,2 - 12,4	23 · 10	6,55
KU	12,4 - 18,0	16 · 7,9	9,49
K	18,0 - 26,5	10,7 · 4,3	14,08
V	26,5 - 40,0	7,1 · 3,6	21,10
Q	33,0 - 50,0	5,7 · 2,9	26,35

Tabelle 1: Mikrowellen-Frequenzbänder

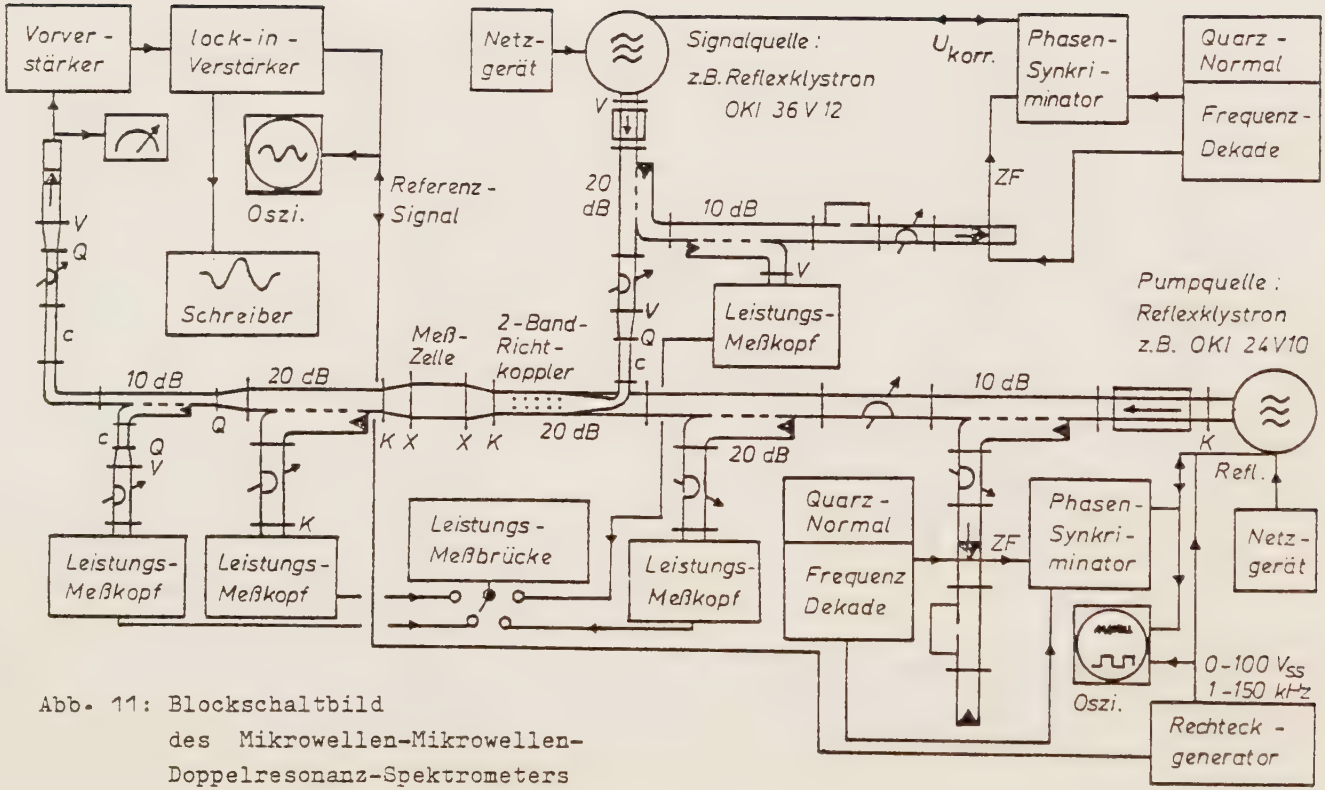


Abb. 11: Blockschaltbild
des Mikrowellen-Mikrowellen-
Doppelresonanz-Spektrometers

4. Doppelresonanz-Messungen ; Untersuchung der Abhängigkeit des Doppelresonanz-Signals von den Meßparametern

Es wurde der Einfluß der verschiedenen Parameter auf das DR-Signal, insbesondere die Intensität des Signals, gemessen.
Die Signalhöhe S_{max} in den folgenden Diagrammen bedeutet:

$$S_{max} = |S_{max\ 1}| + |S_{max\ 2}|$$
$$= |S_{max\ 3}| + |S_{max\ 2}| .$$

Dabei wurde immer das symmetrische DR-Signal bei exakt resonanter Pumpe aufgenommen (Abb.4d). Die Intensitäten der drei Einzelpeaks $S_{max\ 1}$, $S_{max\ 2}$, $S_{max\ 3}$ sind in Gleichung (9a),(9b),(9c) in Kap.2.3 angegeben.

Das Spektrometer wurde so aufgebaut, daß es von der mikrowellentechnischen Seite her möglich ist, den jeweils gewünschten Parameter einzeln zu variieren und dabei zu messen.
Die Parameter beeinflussen sich allerdings durch die Wirkung auf die Besetzungszahl der Molekülniveaus teilweise gegenseitig. Beispielsweise führt die Steigerung der Signalleistung über einen gewissen Punkt hinaus dazu, daß der Effekt der Sättigung durch die Pumpleistung dadurch wieder rückgängig gemacht wird (siehe Kap.4.2).

Die Meßparameter wurden deshalb so weit wie möglich einzeln, aber auch in ihrer gegenseitigen Beeinflussung untersucht, mit der Absicht, insgesamt ein empfindliches DR-Spektrometer bei gleichzeitigem hohen Auflösungsvermögen und den weiteren Ansprüchen (Kap.1 und 3) zu erhalten.

Bei den Messungen wurde wegen des übersichtlichen Rotationsspektrums und der bereits bekannten Übergangsfrequenzen das lineare Molekül OCS in verschiedenen natürlich vorkommenden Isotopenkombinationen als Testmolekül verwendet.

Isotopenkombination	$^{16}O^{12}C^{32}S$	$^{18}O^{12}C^{32}S$	$^{16}O^{13}C^{32}S$	$^{16}O^{13}C^{34}S$	$^{18}O^{13}C^{32}S$
Schwingungszustand	$v_1 = 2$	$v = 0$	$v_1 = 1$	$v = 0$	$v = 0$
relative Häufigkeit (* bei Zimmertemperatur)	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$ *	$4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$
Pumpfrequenz in GHz (J : 1 - 2)	24,17962	22,81932	24,17607	23,64692	22,76424
Signalfrequenz in GHz (J : 2 - 3)	36,26943	34,22898	36,26416	35,47038	34,14636
Nr. der Abbildungen in Kap.4	19	12	19	13,14,15, 16,17,18	20,21

Tabelle 2: gemessene Isotopenkombinationen des Kohlenoxisulfids OCS, bezogen auf die Normalspezies mit relativer Häufigkeit 1

4.1. Druck

Bei den für die Messung relevanten Druckverhältnissen ($10^{-3} < p < 1$ Torr) ist der Druck p näherungsweise proportional zur Anzahl der Moleküle (konstante Zellenlänge vorausgesetzt) und damit umgekehrt proportional zur mittleren Lebensdauer τ. Denn die Stoß-Relaxation ist um viele Zehnerpotenzen stärker als die Relaxation über spontane Emission; die mittlere Lebensdauer τ ist damit in diesem Druckbereich identisch mit der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen (2),(29).

Wird der Pumpübergang ausreichend gesättigt, so kann δn_2 aus Gl.(5) in erster Näherung gleich $\frac{1}{2}(n_1-n_2)$ gesetzt werden. In den Zählern der Terme der geschweiften Klammer der Gl.(4),(9a),(9b),(9c) kann man dann $(n_2-n_3+\delta n_2)$ ersetzen durch $\frac{1}{2}(n_1+n_2)-n_3$. Damit werden sämtliche Zähler in den oben andegebenen Gleichungen, die sich aus einem Produkt von Besetzungszahldifferenz und mittlerer Lebensdauer zusammensetzen, druckunabhängig.

Da die Nenner der oben angegebenen Gleichungen jedoch nicht so schnell druckunabhängig werden, ergibt sich für S_{max} eine ausgeprägte Druckabhängigkeit, welche anhand der Spezies $^{18}O^{12}C^{32}S$ gemessen wurde (Abb. 12).

Erst bei vollständiger Sättigung des Pumpübergangs, d.h. $\left|\frac{\mu_{12} E_p^o}{2\hbar}\right|^2 \tau^2 \longrightarrow \infty$, würde die Signalhöhe S_{max} nach Gl. (9a),(9b),(9c) druckunabhängig.

Voraussetzung ist immer ein geeigneter Druckbereich in der Größenordnung $10^{-3} < p < 1$ Torr. Bei höherem Druck geht $\left|\frac{\mu_{12} E_p^o}{2\hbar}\right|^2 \tau^2 \longrightarrow 1$, womit die Bedingung Gleichung (2) verletzt ist. Bei niedrigerem Druck gilt $p \sim \frac{1}{\tau}$ nicht mehr, denn dann werden Stöße mit den Zellenwänden usw. dominant (4).

Abb.12 zeigt für den OCS-Übergang J:1-2/2-3 ein ausgeprägtes Maximum der Signalhöhe bei $p_{opt} = 10^{-1}$ Torr.

Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden deshalb immer bei einem Druck von ungefähr 10^{-1} Torr vorgenommen.

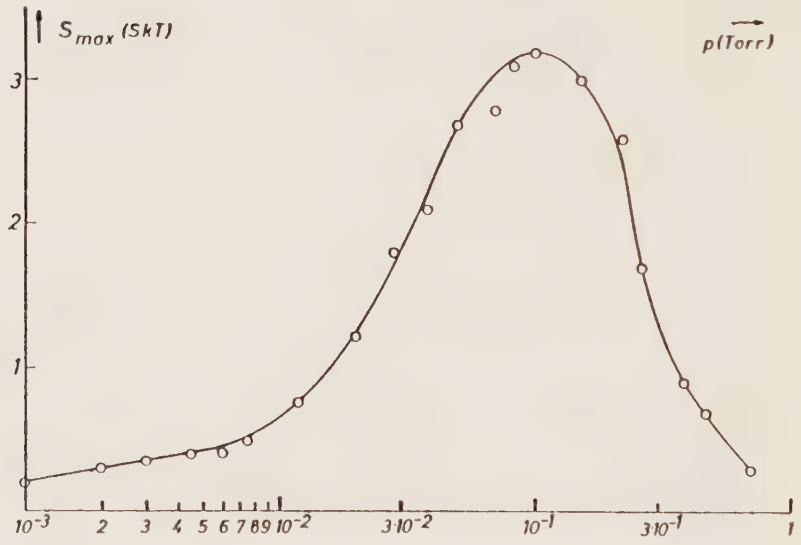


Abb. 12: Druckabhängigkeit der Signalhöhe S_{max}

4.2. Signalleistung

Nach Gleichung (9a),(9b),(9c) in Kap.2.3 ist die Höhe S_{max} des DR-Signals proportional zum Quadrat der Amplitude der elektrischen Feldstärke der Signalwelle,d.h. proportional zur eingestrahlten Mikrowellenleistung P_S:

$$S_{max} \sim |E_s^o|^2 \sim P_s$$

Die Messung der Abhängigkeit der Signalhöhe von der Signalleistung ergab folgendes Diagramm:

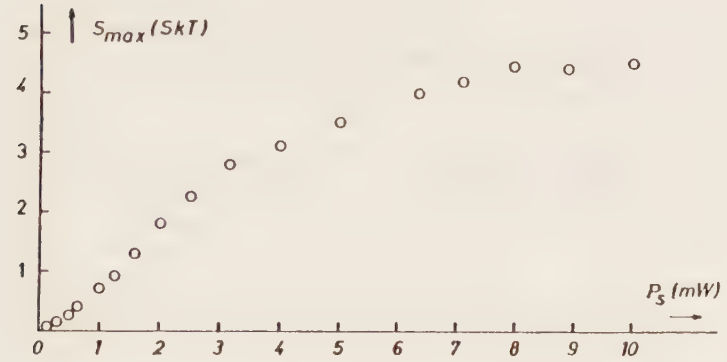


Abb. 13: Signalhöhe S_{max} in Abhängigkeit der Signalleistung P_S , Pumpleistung = 400 mW

Steigert man also die Signalleistung über einen bestimmten Wert hinaus,wobei hier die Pumpleistung von 400 mW konstant gehalten wird,so wird die Linearität verlassen; d.h. eine weitere Steigerung der Signalleistung ergibt keine wesentlich höhere Signalamplitude.
Der Linearität entgegengesetzt sind zwei Effekte: die beginnende Sättigungsverbreiterung des Signalübergangs und die Entvölkerung des gemeinsamen Niveaus 2,wobei der beim Pumpübergang notwendige Sättigungseffekt teilweise wieder rückgängig gemacht wird.

Mit zunehmender Steigerung der Signalleistung - bei konstant gehaltener Pumpleistung - wird die Voraussetzung

$\left|\frac{\mu_{23} E_s^0}{2\hbar}\right|^2 \tau^2 \ll 1$ verletzt (Gleichung 3,Kap.2.1.);
Gleichung (9a),(9b),(9c) und damit die Linearität der Kurve gelten nur unter dieser Voraussetzung.

Das Umknicken der linearen Kurve kann nach oben zu höheren Signalleistungen hin verschoben werden,indem bei der Steigerung der Signalleistung gleichzeitig auch die Pumpleistung erhöht wird (Abb.14). Man müßte allerdings mit Pumpleistungen von mehreren Watt arbeiten,um zu wesentlich höheren Signalamplituden zu kommen,was zu einem größeren apparativen Aufwand führt. (Oka benutzte beispielsweise bis zu 20 W Pumpleistung (33),(34).)

Folgende Meßreihe wurde aufgenommen,die dieses Verhalten wiedergibt:

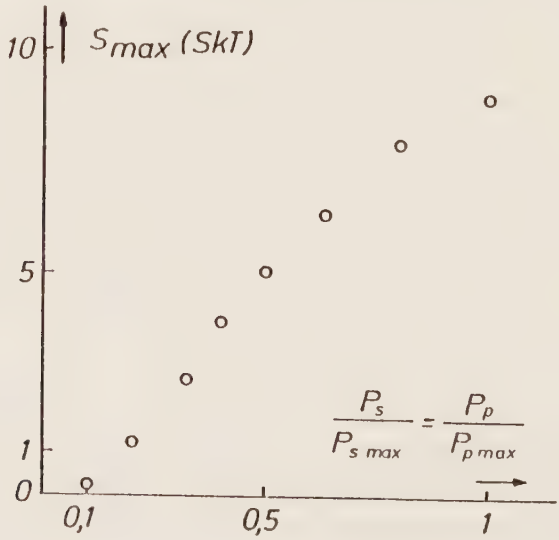


Abb. 14: Signalhöhe S_{max} bei gleichzeitiger Steigerung von Signalleistung P_s und Pumpleistung P_p;
$P_{p\,max}$=400 mW , $P_{s\,max}$=10 mW ,
$\frac{P_p}{P_s}$=40 bei allen Meßpunkten

4.3. Pumpleistung

Maßgebend für den Grad der Sättigung des Pumpüberganges ist der Parameter $\left|\frac{\mu_{12} E_p^o}{2\hbar}\right|^2 \tau^2$,der für eine ausreichende Sättigung >> 1 sein sollte (Gleichung 2). Bei gegebenem Dipolmatrixelement ist also vor allem durch Steigern der Pumpleistung P_p eine genügende Sättigung und damit nach Gl.(9a),(9b),(9c) ein Anwachsen der Signalhöhe S_{max} zu erzielen ($P_p \sim E_p^{o\,2}$).

Wie schon aufgeführt,ist eine starke Mikrowellenleistung der Pumpstrahlung auch erforderlich,um ein Überlappen der drei Einzelpeaks zu vermeiden. Dies wurde ausgedrückt durch die Bedingung $\left|\frac{\mu_{12} E_p^o}{\hbar}\right| >> \frac{1}{\pi\tau}$ (Gleichung 8).

Abb.15 zeigt einen Ausschnitt der DR-Signale einer Meßreihe,bei der nur die Pumpstrahlung abgeschwächt wurde:

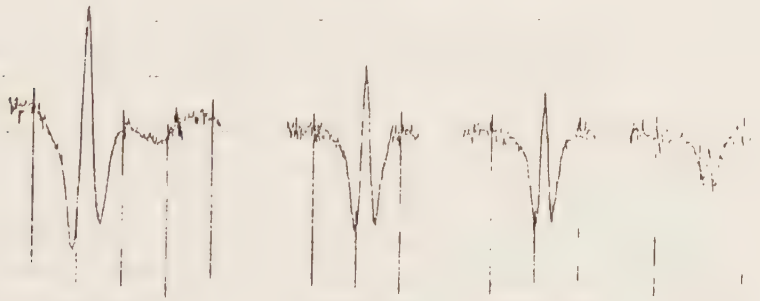


Abb. 15: DR-Signal in Abhängigkeit der Pumpleistung P_p, Signalleistung:P_s=10 mW , Pumpleistung bei 0 dB: P_p=400 mW

Ist das Verhältnis Pumpleistung zu Signalleistung zu klein,so wird das DR-Signal "untermoduliert". Bei OdB Abschwächung ist $\frac{P_p}{P_s}$ =40;bereits bei 3 dB Abschwächung (P_p=200 mW) erkennt man die beginnende "Untermodulation".

Wenn das Dipolmatrixelement von Pump- und Signalübergang in der selben Größenordnung ist,so kann man deshalb als grobe Faustregel aufstellen: Für ein gut ausmoduliertes DR-Signal sollte $\frac{P_p}{P_s} \approx 100$ sein.

Aus der oben genannten Meßreihe(Abb.15) erhält man folgendes Diagramm:

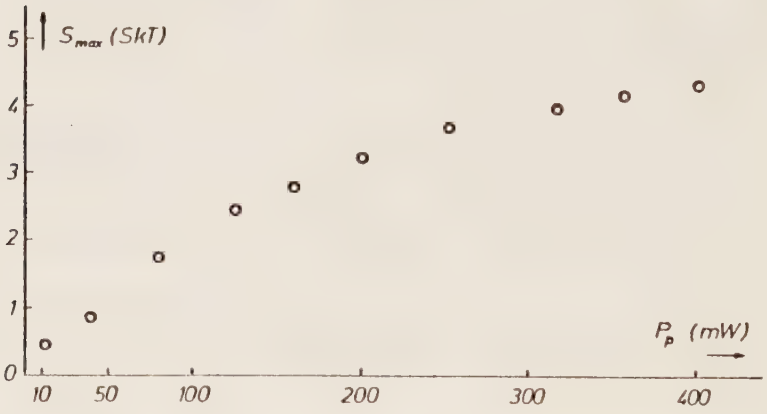


Abb. 16: Signalhöhe S_{max} in Abhängigkeit der Pumpleistung P_p ; Signalleistung = 10 mW

Unterscheidung von Doppelresonanz-Typ I und II :

Nach Abb.15 handelt es sich bei diesem Drei-Niveau-System eindeutig um den Typ I,d.h. das gemeinsame Niveau liegt in der Mitte (vgl. Abb.1,Kap.2.1). Denn beim Abschwächen der Pumpleistung wird beim symmetrischen Signal bei Typ I der mittlere Peak schneller reduziert,während bei Typ II die äußeren Peaks schneller reduziert werden (12).

Eine weitere Unterscheidung der beiden DR-Typen kann durch Veränderung der Pumpfrequenz erfolgen,denn der "Creeper" des unsymmetrischen Signals bei verstimmter Pumpe erscheint je nach Typ auf einer anderen Seite (14),(27).

Bei der Doppelresonanz-Spektroskopie sind wegen des erforderlichen Drei-Niveau-Systems sehr viel weniger Absorptionslinien im Spektrum zu sehen als bei der Stark-Spektroskopie,weshalb die Doppelresonanz auch für Analyse-Zwecke eingesetzt werden kann (30).
Trotz der wesentlich übersichtlicheren Spektren kann eine Zuordnung u.U. dennoch noch nicht gemacht werden. Die Unterscheidung von DR-Typ I und II stellte sich nun als eine weitere,zusätzliche Hilfe bei der Linienzuordnung heraus. Dabei braucht lediglich das DR-Signal bei Variation der Pumpfrequenz und der Pumpleistung beobachtet zu werden (15).

4.4. Rauschen,Untergrund und Modulationsfrequenz

Rauschen und Untergrund des Spektrums hängen beide eng mit der verwendeten Modulationsfrequenz zusammen.

Betrachtet man zunächst das Diodenrauschen für sich,so finden zwei gegenläufige Effekte bei einem Ansteigen der Modulationsfrequenz statt: einerseits sinkt das Rauschen ($\frac{1}{f}$-Rauschen) ,andernseits nimmt die Modulationsverbreiterung der Linie zu. Ein Optimum erhält man üblicherweise bei einer Modulationsfrequenz von etwa 50 kHz bis 100 kHz (31).

Im Spektrometer wurden folgende Höchstfrequenzdioden als Detektor verwendet:
Silikon-Punktkontakt-Dioden 1N53B und 1N26,

GaAs-Schottky-Barrier-Diode M433/U mit -480 mV Vorspannung.

Diese Dioden liefern zwar einen unterschiedlich großen Richtstrom - dem entsprechend muß das Signal mehr oder weniger verstärkt werden - alle aber weisen ein ähnliches Signal-Rausch-Verhältnis auf.

Es hat sich nun gezeigt,daß ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis nicht das einzige Kriterium ist,um schwache Linien im Spektrum zu erkennen: Voraussetzung für ein empfindliches und gut auflösendes Spektrometer ist nämlich zusätzlich,daß das aufgenommene Spektrum keinen großen Untergrund aufzuweisen hat.

Zunächst ist es wichtig,den störenden Untergrund im Spektrum so weit wie möglich durch den apparativen Aufbau zu eliminieren: Klystron-Charakteristik,Streustrahlung,Erdschleifen,Hohlleiter- und Zellencharakteristik, Beeinflussung der Mikrowellenquellen untereinander.

Gelingt dies bei einem speziellen Aufbau nicht,so kann eine gewisse Abhilfe erfolgen durch eine Verringerung der Modulationsfrequenz. Beim $^{16}O^{13}C^{34}S$-Molekül wurde deshalb als Meßreihe das DR-Signal mit Untergrund und Rauschen in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz aufgenommen. Eine Auswahl zeigt Abbildung 17. Die Abhängigkeiten,die sich für das Signal-Rausch-Verhältnis $\frac{S}{N}$ und das Signal-Untergrund-Verhältnis $\frac{S}{U}$ ergeben,sind in Abbildung 18 zu sehen.

Trotz eines schlechteren Signal-Rausch-Verhältnisses kann es also u.U. günstiger sein,eine tiefere Modulationsfrequenz zu verwenden (z.B. 20 kHz) ,um das Signal zunächst überhaupt aus dem Untergrund herauszulösen. Im Hinblick auf eine hohe Empfindlichkeit des Spektrometers ist es allerdings sinnvoll,erst in zweiter Linie durch Variation der Modulationsfrequenz $\frac{S}{N}$ und $\frac{S}{U}$ zu optimieren. Zuerst sollte immer versucht werden,durch Verhinderung der oben aufgeführten Störungen den Untergrund im Spektrum so weit wie möglich zu eliminieren. Siehe dazu Abbildung 19.

Ein evtl. damit verbundener Rückgang der Signalhöhe - wie in Abb.19 zu sehen ist - kann durch eine höhere Verstärkung mit gleichzeitiger größerer Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers zum Teil wieder ausgeglichen werden. Voraussetzung dafür und für die Computer-Messung mit Zeitmittelung ist ein glatter Untergrund.

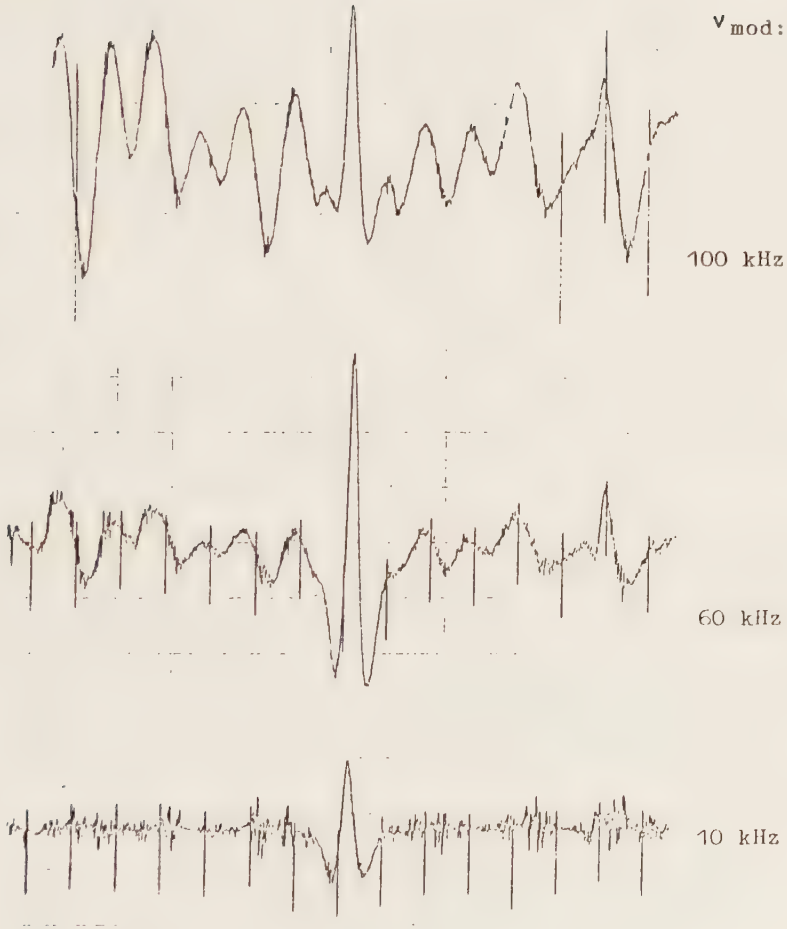


Abb. 17: Signal, Untergrund und Rauschen
in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz ν_{mod}

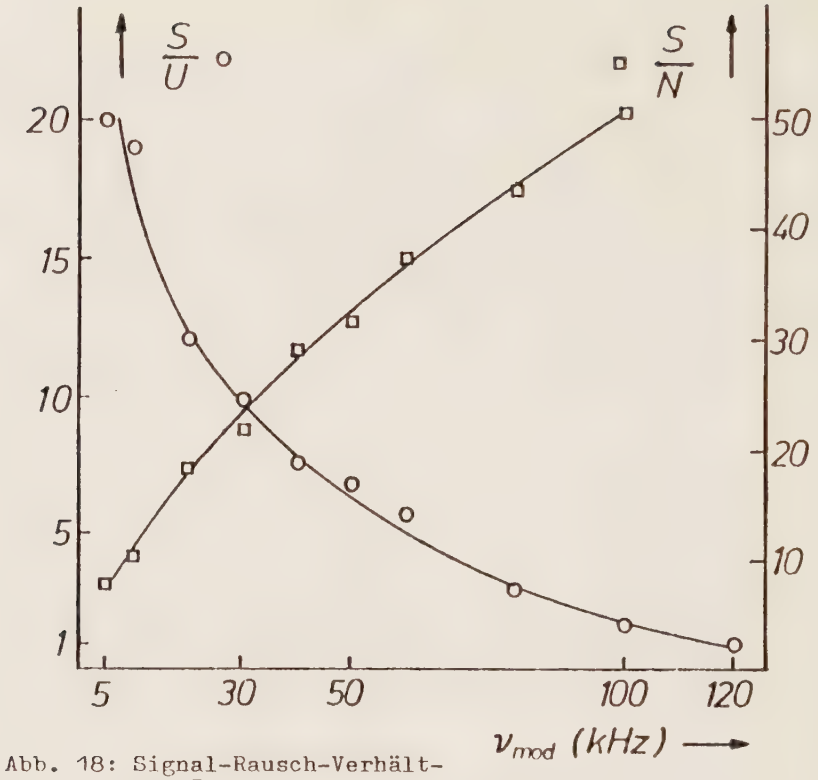


Abb. 18: Signal-Rausch-Verhältnis $\frac{S}{N}$ und Signal-Untergrund-Verhältnis $\frac{S}{U}$ in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz ν_{mod}

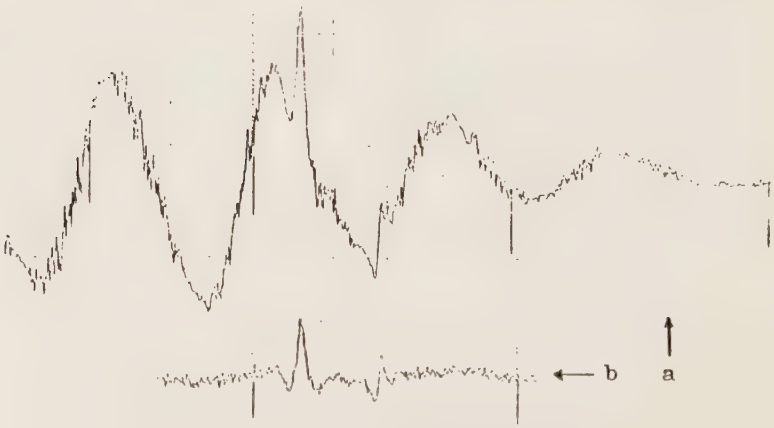


Abb. 19: Untergrund (a) und Eliminierung durch den Aufbau (b), ν_{mod} = 100 kHz bei (a) und (b)

4.5. Auflösungsvermögen und Meßgenauigkeit

Zur Bestimmung des Auflösungsvermögens des Spektrometers wird wegen der Linienform des DR-Signals definiert: Zwei dicht nebeneinander liegende Linien lassen sich auflösen, wenn der Abstand der Linienmitten mindestens das Doppelte der Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ beträgt.
Das Auflösungsvermögen A bei der Signalfrequenz ν_s ist dann:

$$A = \frac{\nu_s}{2\Delta\nu_{1/2}}$$

Die Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ ist allerdings druckabhängig. Innerhalb des normalerweise verwendeten Druckbereichs ist die Druckverbreiterung dominierend, deshalb ist die Halbwertsbreite näherungsweise proportional zum Druck und umgekehrt proportional zur Lebensdauer.
Für jeden Einzelpeak gilt nach Gl.7 (Kap.2.3):

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi\tau} \sim p$$

Das beste Auflösungsvermögen erhält man deshalb bei einem möglichst kleinen Druck. Das widerspricht der Forderung nach möglichst großer Signalintensität (siehe Kap.4.1).

Man sollte die Parameter so wählen, daß man das jeweils Gewünschte am besten messen kann: Will man bei einem starken Übergang zwei Linien auflösen, so reduziert man den Druck möglichst weit.

Der ungünstigste Fall entsteht, wenn die Auflösung der Linien bei sehr schwachen Übergängen verlangt wird. Dann nämlich muß man aus Intensitätsgründen bei p_{opt} messen (Kap.4.1). Nach Kap.4.1 war bei dem gemessenen OCS-Übergang J:1-2,2-3 $p_{opt} = 10^{-1}$ Torr.

Für den schwächsten gemessenen Übergang des Moleküls $^{18}O^{13}C^{32}S$ (siehe Kap.4.6) ergibt sich bei diesem Druck eine Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ = 1,2 MHz. Damit berechnet sich das Auflösungsvermögen in diesem ungünstigsten Fall zu: $A = 1{,}4 \cdot 10^4$.

Bei intensiveren Übergängen kann man bei kleineren Drucken messen; man kommt dann zu einem Auflösungsver-

mögen von 10^5. (siehe dazu auch Weber (27)).

Die Signalfrequenz der DR-Linien kann mit einer Meßungenauigkeit von $\pm$ 50 kHz bestimmt werden, die Pumpfrequenz kann aufgrund der Sättigungsverbreiterung des Pumpübergangs mit einer Ungenauigkeit von $\pm$ 1 MHz bestimmt werden. Damit ist für eine Grobanpassung bereits die Frequenz des Pumpübergangs geeignet, für eine Feinanpassung sollte allerdings nur die Signalfrequenz verwendet werden.

4.6. Empfindlichkeit ; Prozeßrechner-gesteuertes Doppelresonanz-Spektrometer

Die Empfindlichkeit des Spektrometers wurde getestet, indem OCS-Isotope mit geringem natürlichen Vorkommen gemessen wurden.

Als schwächstes, noch deutlich sichtbares DR-Signal konnte die Isotopenkombination $^{18}O^{13}C^{32}S$ aufgenommen werden. Diese Spezies besitzt eine relative Häufigkeit von $1{,}9 \cdot 10^{-5}$; es konnten also 19 ppm nachgewiesen werden.

Abbildung 20 zeigt diesen Übergang J:1-2/2-3 mit folgenden Meßdaten:
Pumpquelle: Reflexklystron OKI 24V10A , P_p = 400 mW ,
Signalquelle: Reflexklystron OKI 36V12, P_s = 10 mW ,
T = 293 K , p = 10^{-1} Torr, Modulationsfrequenz =100 kHz,
Modulationstiefe = 25 MHz , Detektordiode: 1N53B ,
Richtstrom: 60 µA , Frequenzen der Übergänge siehe Tabelle 2 .

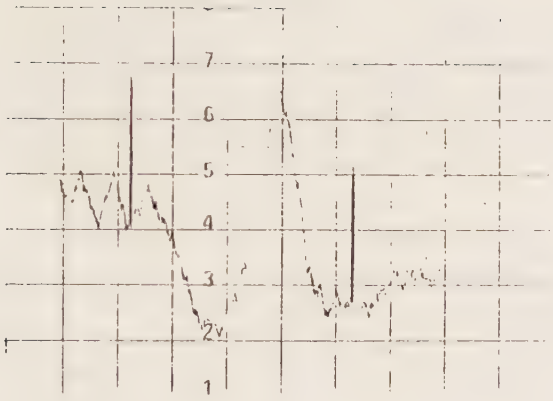


Abb. 20: $^{18}O^{13}C^{32}S$: Pumpübergang:J:1-2,Signalübergang:J:2-3, relative Häufigkeit:1,9·10^{-5},

Die Angabe des Absorptionskoeffizienten ist wegen des Drei-Niveau-Systems problematisch. Im Unterschied zum Zwei-Niveau-System tritt hier zum einen der Doppelquanten-Übergang auf,zum andern hängt die Intensität der Signallinie ab vom Dipolmatrixelement des verwendeten Pumpübergangs (vgl. mit (9a),(9b),(9c)).

Für ein Zwei-Niveau-System ist der Absorptionskoeffizient α definiert durch: $\alpha = -\left(\frac{1}{P}\right)\cdot\left(\frac{\Delta P}{\Delta x}\right)$.

Dabei ist P die Gesamtleistung der eingestrahlten Mikrowelle und $\left(\frac{\Delta P}{\Delta x}\right)$ die absorbierte Leistung pro Zellenlänge Δx. Zum Vergleich wird α immer auf die Länge Δx=1 cm bezogen.

Geht man von der Absorption bei einem Zwei-Niveau-System aus,so entspräche (1),(3) dem Übergang J:2-3 von $^{18}O^{13}C^{32}S$ bei den oben angegebenen Meßdaten ein Absorptionskoeffizient von:

$$\alpha = 2\cdot10^{-8}\ cm^{-1} .$$

Die Empfindlichkeit kann noch durch zwei Methoden gesteigert werden:
Zum einen könnte sowohl Pump- als auch Signalleistung gleichzeitig gesteigert werden,was in Kap.4.2 und 4.3 untersucht wurde. Um zu einer spürbaren Verbesserung zu kommen,müßte die Mikrowellenleistung der Pumpstrahlung allerdings in dem Bereich von einigen Watt liegen,was aufwendigere Aufbauten und Geräte erfordert (siehe z.B. Oka (33),der bis zu 20 W Pumpleistung verwendet).
Zum andern kann eine optimale Empfindlichkeit erreicht werden,wenn ein Signalübergang mit sehr kleinem Dipolmatrixelement im Drei-Niveau-System verbunden wird mit einem Pumpübergang mit sehr großem Dipolmatrixelement. Denn nach Gleichung (9a),(9b),(9c) hängt S_{max} von μ_{12} ab. Dann wird die Methode der Doppelresonanz als Modulation der Besetzungszahl des gemeinsamen Niveaus am besten genützt.

Oka konnte so mit einer Pumpleistung von 20 W einen "verbotenen" Übergang nachweisen,dessen Absorptionskoeffizient bei $5{,}3 \cdot 10^{-11}$ liegt (33).

Prozeßrechner-gesteuertes Doppelresonanz-Spektrometer:

Zum Test der Empfindlichkeit wurde das Spektrometer so umgebaut,daß es Prozeßrechner-gesteurt betrieben werden kann. Die Steuerung des Signal-Klystrons und die Meßwertaufnahme (Multi-scanning zur Mittelung über das Rauschen) erfolgte analog zu dem von Zeil und Mitarbeitern entwickelten Verfahren beim Stark-Spektrometer (32),(35).

Ein Blockschaltbild des Doppelresonanz-Computer-Spektrometers befindet sich bei Kraft (15).

Bei sonst gleichen Meßbedingungen wie den bei Abbildung 20 angegebenen wurde bei einer Scanzahl von 9139 dieselbe Isotopenkombination $^{18}O^{13}C^{32}S$ gemessen, die mit einer relativen Häufigkeit von $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ vorkommt:

Abb. 21: $^{18}O^{13}C^{32}S$: Pumpübergang:J:1-2 , Signalübergang:J:2-3 ,
mit Prozeßrechner-gesteuertem MW-MW-DR-Spektrometer aufgenommene Linie

5. Literatur

(1) W.Gordy,R.I.Cook,"Microwave Molecular Spectra", J.Wiley,London,New York,Sidney,Toronto (1970)

(2) C.H.Townes,A.L.Schawlow,"Microwave Spectroscopy", Mc Graw Hill,New York,Toronto,London, (1955)

(3) H.W.Kroto,"Molecular Rotation Spectra",J.Wiley, London,New York,Sidney,Toronto (1975)

(4) J.E.Wollrab,"Rotational Spectra and Molecular Structure",Academic Press,New York,London (1967)

(5) W.Gordy,W.V.Smith,R.F.Trambarulo,"Microwave Spectroscopy",J.Wiley,London,... (1953)

(6) A.Javan,Phys.Rev.107,1679-1589 (1957)

(7) G.W.Flynn,J.Mol.Spectr.28,1-26 (1968)

(8) K.Shimoda,in "Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules",Ed.H.Walther,Springer,Berlin,Heidelberg, New York (1976)

(9) A.Di Giaccomo,S.Santucci,Il Nuovo Cimento 63B, 407-427 (1969)

(10) J.G.Mc Gurk,T.G.Schmalz,W.H.Flygare,Adv.Chem.Phys. 25,1-68, (1974)

(11) D.F.Walls,J.Phys.A 4,638 (1971)

(12) J.Ekkers,A.Bauder,H.Günthard,J.Phys.E (Sci.Instr.) 8,819-822 (1975)

(13) O.L.Stiefvater,Z.Naturforsch.30a,1742-1755 (1975)

(14) O.L.Stiefvater,Z.Naturforsch.30a,1756-1764 (1975)

(15) H.-G.Kraft,Dissertation,Tübingen (1979)

(16) R.Karplus,J.Schwinger,Phys.Rev.73,1020-1026 (1948)

(17) W.Löw,NTZ28,174-176 (1975)

(18) Siemens Datenblatt Nr.S42025-Q218-+X-4-29

(19) H.D.Rudolph,H.Dreizler,U.Andresen,Z.Naturforsch. 26a,233-239 (1971)

(20) U.Andresen,H.D.Rudolph,Z.Naturforsch.26a,320-322 (1971)

(21) I.M.Bekrov,V.P.Chebotaev,Progr.Quantum Electronics 3/1,1-106 (1974)

(22) J.Ekkers,A.Bauder,H.Günthard,Rev.Sci.Instr.45, 311-312 (1974)
(23) R.Wagner,Diplomarbeit,Tübingen (1975)
(24) W.Dürrschmidt,Diplomarbeit,Tübingen (1975)
(25) A.P.Cox,G.W.Flynn,E.W.Wilson jr,J.Chem Phys.42, 3094-3105 (1965)
(26) G.K.Pandey,H.Dreizler,Z.Naturforsch.31a,357-361 (1976)
(27) D.Weber,Diplomarbeit,Tübingen (1978)
(28) R.G.Woods III,A.M.Ronn,E.B.Wilson jr,Rev.Sci.Instr. 37,927-933 (1966)
(29) J.H.Van Fleck,V.F.Weisskopf,Rev.Mod.Phys.17,227ff (1945)
(30) W.Zeil,Fresenius Z.Anal.Chem.Bd.289,1-10 (1978)
(31) W.Degen,Diplomarbeit,Tübingen (1976)
(32) W.Zeil,R.Gegenheimer,B.Haas,K.H.Peting,Z.Naturforsch.28a,1712-1716 (1973)
(33) T.Oka,J.Chem.Phys.45,752-753 (1966)
(34) T.Oka,Canadian Journal of Physics47,2343-50 (1969)
(35) W.Zeil,Naturwiss.57,274-279 (1970)
(36) K.Shimoda,T.Shimizu,Progr.in Quantum Optics,2/2, 45-139 (1972)

Lebenslauf

23. 11. 1949	geboren in Oelsnitz im Erzgeb.; Eltern: Rudolf Dürrschmidt und Lisa, geb. Pilz
1956 - 1961	Grundschule in Oelsnitz und Oberrot
1961 - 1969	Gymnasium in Gaildorf, Abitur 1969
1969 - 1975	Studium der Physik an der Universität Tübingen; Diplomprüfung: 29. Dez. 1975
1976 - 1979	Fertigung der Dissertation "Aufbau eines Mikrowellen-Mikrowellen-Doppelresonanz-Spektrometers und Untersuchung der Messparameter zur Optimierung" am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter Leitung von Prof. Dr. W. Zeil

Weitere Akademische Lehrer waren die Professoren:

Baumann, Braitenberg, Gönnenwein, Güttinger, Jönnson, Krüger, Lenz, Mack, Mertens, Mitter, Möllenstedt, Mühleisen, Müller, Oberhammer, Rüdorff, Schief, Speidel, Staudt, Stumpf.